

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/004700

International filing date: 16 March 2005 (16.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-083936
Filing date: 23 March 2004 (23.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 28 April 2005 (28.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 3 月 2 3 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 8 3 9 3 6

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号
J P 2 0 0 4 - 0 8 3 9 3 6
The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

出 願 人
Applicant(s): 住友ベークライト株式会社

2 0 0 5 年 4 月 1 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】	特許願
【整理番号】	PM040304
【提出日】	平成16年 3月23日
【あて先】	特許庁長官殿
【国際特許分類】	C08L 77/00 H01L 21/52 C08K 3/08 C09J 4/06
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友ベークライト株式会社 内
【氏名】	田中 伸樹
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友ベークライト株式会社 内
【氏名】	大久保 光
【特許出願人】	
【識別番号】	000002141
【住所又は居所】	東京都品川区東品川2丁目5番8号
【氏名又は名称】	住友ベークライト株式会社
【代表者】	守谷 恒夫
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	003539
【納付金額】	21,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

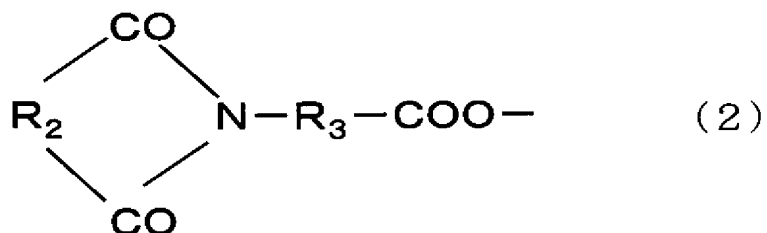
(A) 主鎖骨格に一般式 (1) で示される構造を含み、かつ一般式 (2) で示される官能基を少なくとも 1 つ有する化合物、(B) 主鎖骨格に一般式 (3) で示される構造を含み、かつ重合可能な炭素-炭素不飽和結合を有する官能基を少なくとも 1 つ有する化合物、(C) ラジカル重合触媒及び (D) 充填材を必須成分とし、光重合開始剤を含まないことを特徴とする樹脂組成物。

【化 1】



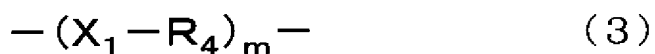
R_1 は、炭素数 3~6 の炭化水素基であり、
 n は、2 以上 50 以下の整数である。

【化 2】



R_2 は、 $-C_2H_2-$ 又は $-C_3H_4-$ であり、
 R_3 は、炭素数 1~11 の炭化水素基である。

【化 3】



X_1 は、 $-O-$ 、 $-COO-$ 又は $-OCOO-$ であり、
 R_4 は、炭素数 3~6 の炭化水素基であり、
 m は、1 以上 50 以下の整数である。

【請求項 2】

前記化合物 (A) の R_1 が C_4H_8 である請求項 1 記載の樹脂組成物。

【請求項 3】

前記化合物 (A) の R_2 が $-C_2H_2-$ でかつ R_3 が $-CH_2-$ である請求項 1 記載の樹脂組成物。

【請求項 4】

前記化合物 (A) の一般式 (2) で示される官能基数が 2 である請求項 1 記載の樹脂組成物。

【請求項 5】

請求項 1 ～ 4 記載のいずれかの樹脂組成物をダイアタッチ材料として用いて製作されることを特徴とする半導体装置。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 樹脂組成物及び樹脂組成物を使用して作製した半導体装置

【技術分野】

【0001】

本発明は、樹脂組成物及び樹脂組成物を使用して作製した半導体装置に関するものである。

【背景技術】

【0002】

半導体製造工程における半導体素子の接着、いわゆるダイボンド工程での生産性の向上を目的とし、ダイボンダー、ワイヤボンダー等を同一ライン上に配置したインライン硬化方式が採用され、今後益々増加する傾向にある。このため従来行われてきたバッチ方式によるダイアタッチペーストの硬化条件に比較し、硬化に要する時間は著しく制限され、例えばオープン硬化方式の場合には、150～200℃で60～90分間の硬化を行っていたが、インライン硬化方式の場合には、150～200℃で15～90秒間の短時間硬化が要求されている。（例えば、特許文献1参照。）

又高速処理のために機械的強度の弱いチップ表面層が一般的となってきたが、チップ表面への応力低減のために半導体素子と銅フレームとの熱膨張係数の差に基づく半導体素子の反り量の最小限化及び銅フレームの酸化防止のためにも低温硬化が求められるようになってきている。

一方、環境対応の一環としての鉛フリー半田対応のために高リフロー信頼性がより一層求められるようになってきている。

ここで、現在主流であるエポキシ樹脂系のダイアタッチペーストの場合には、例えばアミン系硬化剤等を用いることにより、60秒程度での硬化は可能であるが、15～30秒といった超短時間硬化への対応はなされていない。

ここでマレイミド等のイミド結合を有する化合物を使用すると特に金属との密着性が改良されることは、例えば特許文献2～7などで公知であるが、イミド化合物は極性が高く単独で用いた場合硬化物の吸水率が高くなり吸湿後の特性が悪化するという欠点があった。また他の成分と併用する場合にも均一に混合するためには極性の高い成分を添加する必要があり上記同様吸湿後の特性が悪化し、特にNi-Pdめっきフレーム等の難接着性表面への密着性、同時に増加するストレスに耐えられる低応力性、耐湿性の観点より満足なものではなかった。

【特許文献1】 特開2000-63452号公報

【特許文献2】 特表平10-505599号公報

【特許文献3】 特表2000-514496号公報

【特許文献4】 特表2001-501230号公報

【特許文献5】 特開平11-106455号公報

【特許文献6】 特開2001-261939号公報

【特許文献7】 特開2002-20721号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明は、速硬化に優れかつ従来より使用されてきているオープンでの硬化にも対応可能な樹脂組成物及び本発明を半導体用ダイアタッチ材料として使用した場合に耐半田クラック性等の信頼性に優れた半導体装置を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明は、

【1】（A）主鎖骨格に一般式（1）で示される構造を含み、かつ一般式（2）で示される官能基を少なくとも1つ有する化合物、（B）主鎖骨格に一般式（3）で示される構造を含み、かつ重合可能な炭素-炭素不飽和結合を有する官能基を少なくとも1つ有する化

合物、（Ｃ）ラジカル重合触媒及び（Ｄ）充填材を必須成分とし、光重合開始剤を含まないことを特徴とする樹脂組成物、

【０００５】

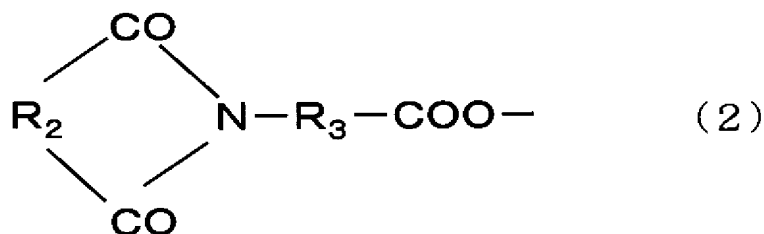
【化４】



R_1 は、炭素数３～６の炭化水素基であり、
 n は、２以上５０以下の整数である。

【０００６】

【化５】



R_2 は、 $-C_2H_2-$ 又は $-C_3H_4-$ であり、
 R_3 は、炭素数１～１１の炭化水素基である。

【０００７】

【化６】



X_1 は、 $-O-$ 、 $-COO-$ 又は $-OCOO-$ であり、
 R_4 は、炭素数３～６の炭化水素基であり、
 m は、１以上５０以下の整数である。

【０００８】

【２】前記化合物（Ａ）の R_1 が C_4H_8 である第【１】項記載の樹脂組成物、

【３】前記化合物（Ａ）の R_2 が $-C_2H_2-$ でかつ R_3 が $-CH_2-$ である第【１】項記載の樹脂組成物、

【４】前記化合物（Ａ）の一般式（２）で示される官能基数が２である第【１】項記載の樹脂組成物、

【５】第【１】～【４】項記載のいずれかの樹脂組成物をダイアタッチ材料として用いて製作されることを特徴とする半導体装置、
である。

【発明の効果】

【0009】

本発明の樹脂組成物は、接着強度、速硬化性、耐湿性に優れ、半導体素子の接着に用いた場合、得られた半導体装置は耐半田クラック性に優れており、その結果高信頼性の半導体装置を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

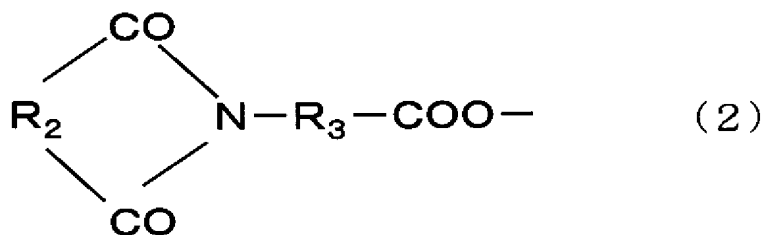
【0010】

本発明に用いられる主鎖骨格に一般式（1）で示される構造を含み、かつ一般式（2）で示される官能基を少なくとも1つ有する化合物（A）としては、主鎖骨格中の繰り返しユニットに含まれる炭化水素の炭素数を3～6に限定しているがこれは炭素数がこれより少ない場合には硬化物の吸水特性が悪化しPCT等厳しい吸水条件下で接着力等の特性の悪化が生じるためであり、これより多い場合には樹脂の疎水性が強くなりすぎ銅等の酸化されやすい金属表面等への接着力が悪化するためである。また、繰り返しユニット中にエーテル結合を含んでいるが、エーテル結合は柔軟な硬化物特性を発揮するために必要であるとともに原材料として液状あるいは他の成分への溶解性を向上させるためにも必要なためである。さらに繰り返し数nが1の場合には目的とする硬化物の柔軟性を発揮することが出来ず、50より多くなると粘度が高くなりすぎ実用上好ましくない。ここで繰り返し単位が上記条件を満たしていれば2種類以上あるいは他の成分との共重合物でも使用可能である。

さらに一般式（2）で示される官能基は、特に銀めっき、ニッケル／パラジウムめっきといった金属めっき表面への良好な接着力を発揮するために必要なもので、好ましくは1分子内に2個含まれる。

【0011】

【化7】



R_2 は、 $-\text{C}_2\text{H}_2-$ 又は $-\text{C}_3\text{H}_4-$ であり、
 R_3 は、炭素数1～11の炭化水素基である。

【0012】

主鎖骨格に一般式（3）で示される構造を含み、かつ重合可能な炭素－炭素不飽和結合を有する官能基を少なくとも1つ有する化合物（B）としては、主鎖骨格中の繰り返しユニットに含まれる炭化水素の炭素数を3～6に限定しているがこれは炭素数がこれより少ない場合には硬化物の吸水特性が悪化しPCT等厳しい吸水条件下で接着力等の特性の悪化が生じるためであり、これより多い場合には樹脂の疎水性が強くなりすぎ銅等の酸化されやすい金属表面等への接着力が悪化するためである。また、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 又は $-\text{OCO}-$ 結合が含まれるがこれは硬化物の柔軟性ならびに十分な接着力を発揮するのに必要だからである。さらに繰り返し数mが50より多くなると粘度が高くなりすぎ実用上好ましくない。ここで繰り返し単位が上記条件を満たしていれば2種類以上あるいは他の成分との共重合物でも使用可能である。重合可能な炭素－炭素不飽和結合を有する官能基としては（メタ）アクリル基、ビニル基等があげられるが、特にこれらに限定するものではなく複数種を併用して用いることが可能である。

【0013】

さらに本発明で用いられるラジカル重合触媒（C）は、通常ラジカル重合に用いられている触媒であれば特に限定しないが、望ましいものとしては、急速加熱試験（試料1gを電熱板の上にのせ、4℃／分で昇温した時の分解開始温度）における分解温度が40～140℃となるものが好ましい。分解温度が40℃下回ると、樹脂組成物の常温における保存性が悪くなり、140℃を越えると硬化時間が極端に長くなるため好ましくない。

これを満たす触媒としての具体例としては、メチルエチルケトンパーオキシド、メチルシクロヘキサノンパーオキシド、メチルアセトアセテートパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシド、1，1ービス（*t*ーブチルパーオキシ）3，3，5ートリメチルシクロヘキサノール、1，1ービス（*t*ーヘキシルパーオキシ）シクロヘキサノール、1，1ービス（*t*ーヘキシルパーオキシ）3，3，5ートリメチルシクロヘキサノール、1，1ービス（*t*ーブチルパーオキシ）シクロヘキサノール、2，2ービス（4，4ージブチルパーオキシシクロヘキシル）プロパン、1，1ービス（*t*ーブチルパーオキシ）シクロドデカン、*n*ーブチル4，4ービス（*t*ーブチルパーオキシバレート、2，2ービス（*t*ーブチルパーオキシ）ブタン、1，1ービス（*t*ーブチルパーオキシ）ー2ーメチルシクロヘキサノール、*t*ーブチルヒドロパーオキシド、Pーメンタンヒドロパーオキシド、1，1，3，3ーテトラメチルブチルヒドロパーオキシド、*t*ーヘキシルヒドロパーオキシド、ジクミルパーオキシド、2，5ージメチルー2，5ービス（*t*ーブチルパーオキシ）ヘキサノール、 α 、 α' ービス（*t*ーブチルパーオキシ）ジイソプロピルベンゼン、*t*ーブチルクミルパーオキシド、ジブチルパーオキシド、2，5ージメチルー2，5ービス（*t*ーブチルパーオキシ）ヘキシンー3、イソブチルパーオキシド、3，5，5ートリメチルヘキサノールパーオキシド、オクタノールパーオキシド、ラウロールパーオキシド、桂皮酸パーオキシド、*m*ートルオイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス（4ー*t*ーブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート、ジブチルパーオキシジカーボネート、ジブチルパーオキシジカーボネート、ジ（3ーメチルー3ーメトキシブチル）パーオキシジカーボネート、 α 、 α' ービス（ネオデカノールパーオキシ）ジイソプロピルベンゼン、クミルパーオキシネオデカノール、1，1，3，3，ーテトラメチルブチルパーオキシネオデカノール、1ーシクロヘキシルー1ーメチルエチルパーオキシネオデカノール、*t*ーヘキシルパーオキシネオデカノール、*t*ーブチルパーオキシネオデカノール、*t*ーヘキシルパーオキシバレート、*t*ーブチルパーオキシバレート、2，5ージメチルー2，5ービス（2ーエチルヘキサノールパーオキシ）ヘキサノール、1，1，3，3ーテトラメチルブチルパーオキシー2ーエチルヘキサノール、1ーシクロヘキシルー1ーメチルエチルパーオキシー2ーエチルヘキサノール、*t*ーヘキシルパーオキシー2ーエチルヘキサノール、*t*ーブチルパーオキシー2ーエチルヘキサノール、*t*ーブチルパーオキシイソブチレート、*t*ーブチルパーオキシマレイックアシッド、*t*ーブチルパーオキシラウレート、*t*ーブチルパーオキシー3，5，5ートリメチルヘキサノール、*t*ーブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*ーブチルパーオキシー2ーエチルヘキシルモノカーボネート、2，5ージメチルー2，5ービス（ベンゾイルパーオキシ）ヘキサノール、*t*ーブチルパーオキシアセテート、*t*ーヘキシルパーオキシベンゾエート、*t*ーブチルパーオキシー*m*ートルオイルベンゾエート、*t*ーブチルパーオキシベンゾエート、ビス（*t*ーブチルパーオキシ）イソフタレート、*t*ーブチルパーオキシアリルモノカーボネート、3，3'，4，4'ーテトラ（*t*ーブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン等が挙げられるが、これらは単独或いは硬化性を制御するため2種類以上を混合して用いることもできる。ただし、本発明の樹脂組成物は、通常蛍光灯等の照明下で使用されるので、樹脂組成物中に光重合開始剤が含まれていると使用中に反応により粘度上昇が観察されるため配合することはできない。更に樹脂組成物の保存性を向上するために各種重合禁止剤を予め添加してもよい。

【0014】

ラジカル重合触媒（C）の配合量は、【成分（A）＋成分（B）】の合計重量１００重量部に対して０．１～１０重量部が好ましく、１０重量部を越えると樹脂組成物の粘度の経時変化が大きくなり作業性に問題が生じ、０．１重量部を下回ると期待する硬化性を発現できないおそれがあり好ましくない。

【００１５】

本発明に用いる充填材（D）としては、通常銀粉が使用されるが、金粉、窒化アルミニウム、炭酸カルシウム、シリカ、アルミナ等も使用可能である。

本発明の樹脂組成物には、必要により希釈剤、カップリング剤、消泡剤、界面活性剤等の添加剤を用いることができる。

本発明の樹脂組成物は、例えば各成分を予備混合した後、３本ロールを用いて混練した後真空下脱泡することにより製造することができる。

本発明の樹脂組成物を用いて半導体装置を製作する方法は、公知の方法を用いることができる。

以下実施例を用いて本発明を具体的に説明する。

配合割合は重量部で示す。

【実施例】

【００１６】

実施例１～４、比較例１～３

成分（A）として、ポリエーテル系ビスマレイミド酢酸エステル（大日本インキ工業（株）製、ルミキュアM I A－２００、以下成分１）、成分（B）としてポリプロピレングリコールジメタクリレート（日本油脂（株）製、ブレンマーP D P－４００、以下成分２）、ポリテトラメチレングリコールジメタクリレート（日本油脂（株）製、ブレンマーP D T－８００、以下成分３）、成分（C）としてジクミルパーオキサイド（急速加熱試験における分解温度：１２６℃、日本油脂（株）製、パークミルD、以下開始剤）、成分（D）として平均粒径３μm、最大粒径２０μmのフレーク状銀粉（以下銀粉）、ラウリルアクリレート（共栄社化学（株）製、ライトエステルL A、以下希釈剤）、メタクリル基を有するシランカップリング剤（信越化学工業（株）製、K B M－５０３、以下メタクリルシラン）を表１のように配合し、３本ロールを用いて混練し、脱泡後樹脂組成物を得た。なお比較例１ではポリエチレングリコールジメタクリレート（日本油脂（株）製、ブレンマーP D E－４００、以下成分４）を、比較例３ではビスフェノールAとエピクロルヒドリンとの反応により得られるジグリシジルビスフェノールA（エポキシ当量１８０、室温で液体、以下ビスAエポキシ）、クレジルグリシジルエーテル（エポキシ当量１８５、以下C G E）、フェノールノボラック樹脂（水酸基当量１０４、軟化点８５℃、以下P N）、２－フェニル－４，５－ジヒドロキシメチルイミダゾール（四国化成工業（株）製、キュアゾール２P H Z）、グリシジル基を有するシランカップリング剤（信越化学工業（株）製、K B M－４０３E、以下エポキシシラン）を使用した。得られた樹脂組成物を以下の方法により評価した。評価結果を表１に示す。

【００１７】

評価方法

・粘度：E型粘度計（３°コーン）を用い２５℃、２．５r p mでの値を樹脂組成物作製直後と２５℃、４８時間放置後に測定した。作製直後の粘度が１５～２５P a・sの範囲内で、かつ４８時間後の粘度増加率が２０％未満の場合を合格とした。粘度の単位はP a・sで粘度増加率の単位は％である。

・接着強度：樹脂組成物を用いて、６×６mmのシリコンチップを銀めっきした銅フレームにマウントし、２００℃のホットプレート上で３０秒ならびに１５０℃オーブン中６０分硬化した。硬化後ならびにP C T（１２１℃、１００％、７２時間）処理後に自動接着力測定装置を用い２６０℃での熱時ダイシェア強度を測定した。２６０℃熱時ダイシェア強度が３０N／チップ以上の場合を合格とした。接着強度の単位はN／チップである。

・耐半田クラック性：表１に示す樹脂組成物を用い、下記のリードフレームとシリコンチップを、下記の硬化条件により硬化し、接着した。その後スミコンE M E－７０２６（住

友ベークライト（株）製の封止材料を用い、封止したパッケージを60℃、相対湿度60％、192時間吸湿処理した後、IRリフロー処理（260℃、10秒、3回リフロー）を行い、処理後のパッケージを超音波探傷装置（透過型）により剥離の程度を測定した。ダイアタッチ部の剥離面積が10％未満の場合を合格とした。剥離面積の単位は％である。

パッケージ：QFP（14×20×2.0mm）

リードフレーム：銀スポットめっきした銅フレーム

チップサイズ：6×6mm

樹脂組成物の硬化条件：ホットプレート上で200℃、60秒

【0018】

表 1

	実施例				比較例		
	1	2	3	4	1	2	3
成分 1	7.8	9.7	7.8	7.8	7.8		
成分 2				11.7			
成分 3	11.7	9.7	9.7			19.4	
成分 4					11.7		
希釈剤			1.9				
開始剤	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	
銀粉	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	75.0
ビスAエポキシ							16.1
CGE							6.9
PN							1.1
2PHZ							0.7
メタクリルシラン	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
エポキシシラン							0.2
粘度	初期値 (Pa・s) 48時間後 (Pa・s) 粘度増加率	18.4 18.6 1%	20.4 20.8 2%	16.4 16.8 2%	17.8 17.2 -3%	16.8 17.0 1%	21.6 21.8 1%
接着強度 (N/チップ)	30秒硬化 (ホットプレート)	硬化後 PCT後	45 35	41 32	54 44	51 24	16 8
	60分硬化 (ホットプレート)	硬化後 PCT後	50 34	48 33	50 34	48 20	37 15
	剥離面積 (%)		<10	<10	<10	50<	50<
	耐半田クラック性		○	○	○	○	○
総合評価							

【産業上の利用可能性】

【0019】

本発明の樹脂組成物は、接着強度、速硬化性、耐湿性に優れ、特に銅リードフレームと半導体素子の接着性に優れているため、半導体用ダイアタッチペースト材料として好適に用いることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 接着性、速硬化性、耐湿性に優れた樹脂組成物ならびに半導体用ダイアタッチ材料として使用し耐半田クラック性に優れた高信頼性の半導体製品を提供すること。

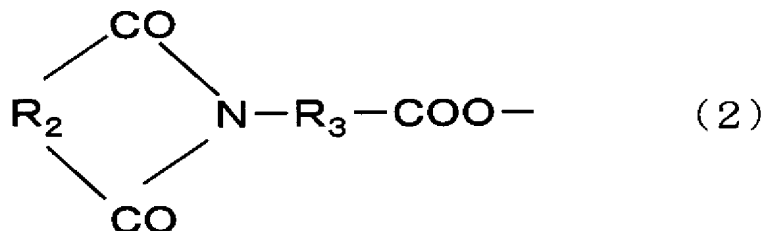
【解決手段】 (A) 主鎖骨格に一般式(1)で示される構造を含み、かつ一般式(2)で示される官能基を少なくとも1つ有する化合物、(B) 主鎖骨格に一般式(3)で示される構造を含み、かつ重合可能な炭素-炭素不飽和結合を有する官能基を少なくとも1つ有する化合物、(C) ラジカル重合触媒及び(D) 充填材を必須成分とし、光重合開始剤を含まないことを特徴とする樹脂組成物。

【化8】



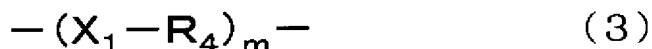
R_1 は、炭素数3～6の炭化水素基であり、
 n は、2以上50以下の整数である。

【化9】



R_2 は、 $-C_2H_2-$ 又は $-C_3H_4-$ であり、
 R_3 は、炭素数1～11の炭化水素基である。

【化10】



X_1 は、 $-O-$ 、 $-COO-$ 又は $-OCOO-$ であり、
 R_4 は、炭素数3～6の炭化水素基であり、
 m は、1以上50以下の整数である。

出願人履歴

0 0 0 0 0 2 1 4 1

20021211

住所変更

5 9 2 2 5 8 8 5 6

東京都品川区東品川 2 丁目 5 番 8 号

住友ベークライト株式会社